Untersuchungen über die Radioaktivität einiger Mineralien und Gesteine.

Von

Dr. Emil F. Bellmer.

Untersuchungen über die Radioaktivität einiger Mineralien und Gesteine

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Emil F. Bellmer

aus Niefern (Baden).

FREIBURG (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1911

Die vorliegende Arbeit wurde im physik. Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz, auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Gockel, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Gockel, für seine bereitwillige Unterstützung sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank zu sagen.

EINLEITUNG.

Die Auffindung freier Ionen in der atmosphärischen Luft, durch Elster und Geitel und C. T. R. Wilson, hat für die Auffassung der atmosphärischen elektrischen Erscheinungen ganz neue Gesichtspunkte geschaffen. Dieser Ionengehalt, wenigstens der der unteren dem Erdboden benachbarten Schichten, hat durch die klassischen Untersuchungen von J. Elster und H. Geitel [1] eine Erklärung gefunden, indem die genannten Autoren zeigen konnten, daß die Ionisierung von der Emanation herrührt, die von den festen radioaktiven Substanzen der Erdrinde ausgesandt wird. In besonders starker Anreicherung findet sich diese Emanation in der in den Erdkapillaren eingeschlossenen Luft; mit dieser gelangt sie sowohl als auch die von ihr bereits im Boden erzeugten Ionen in die freie Atmosphäre, wo ihre radioaktive Energie weiter zur Ionenbildung Verwendung findet. Es lassen sich so auch die Schwankungen des Ionisationsvermögens der unteren Luftschichten erklären, das sich mit dem Barometergang ändert. Bei Verstärkung des Druckes wird die Emanation und die ionenreiche Luft in die Erdkapillaren zurückgedrängt und bei Verminderung des Druckes freigegeben. Die

[1] Physikal. Zeitschr. II. 118, 1901; II. 562, 1901; III. 575, 1902; VI. 67–70, 1905; VII. 445-452, 1906.

weiteren Untersuchungen der Herren J. Elster und H. Geitel und ferner die von H. Ebert [1] ergaben viele wertvolle Aufschlüsse über die Natur der Bodenluftemanation. Auch die Menge der in bestimmten Volumen der Erdrinde enthaltenen Emanation ist bestimmt worden durch A. Gockel [2] und Endrös [3]. Darnach vermag 1 ccm Bodenluft 0,2 bis 0,75 elektrostatische Einheiten zu unterhalten. Da es nun von großer Wichtigkeit ist, den Ursprung der in der Bodenluft enthaltenen Emanation zu kennen, haben viele Forscher wie Strutt [4], Joly [5] und Blanc [6] und viele andere, sich damit beschäftigt, die Radioaktivität des Erdbodens näher zu bestimmen. Zuerst beschränkte man sich auf Messung der Intensität der von den Gesteinen ausgesandten α-Strahlung, doch sind diese Bestimmungen so vielen Mißständen, wie der mit der radioaktiven Substanz schwankenden Absorption der α-Strahlen durch die Luft und durch die Gemengteile der Substanz selbst, unterworfen, daß von genauen Messungen nicht die Rede sein konnte. Aus diesem Grunde griff man zur Methode der Emanationsbestimmung. Besonders Strutt und in neuerer Zeit Joly [7] haben solche Messungen in großer Anzahl ausgeführt. Die fein gepulverten Gesteine wurden durch Glühen mit Natrium-

[1] Ebert und Ewers Physik. Zeitschr. IV. 162, 1902; X. 346, 1909.

[2] Physik. Zeitschr. IX. 304, 1908.

[3] Inaugural-Dissertation, München 1909.

[4] Proc. Ray. Soc. A. 76, 88-101, 1905; 77, 472, 1906.

[5] Phil. Mag. XVIII. 140–145, 1909; XVII. 760, 1909.

[6] Phil. Mag. XVIII. 146–148, 1909; Physik. Zeitschr. VII. 620, 1906.

[7] Die Arbeiten finden sich im « Philosophical Magazine » und in den « Proceedings of the Royal Soc. of London ».

kalikarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen und der Rest in Salzsäure gelöst. Die Lösung blieb mindestens drei Wochen sich selbst überlassen, in welcher Zeit sie sich mit Emanation sättigen konnte. Dann wurde die emanationhaltige Luft durch Kochen ausgetrieben und durch geeignete Trockenvorrichtungen hindurch in das Untersuchungsgefäß geleitet. Diese Methode hat jedoch den großen Nachteil, daß hierbei nur die Emanation des Radiums, aber — ihrer geringen Lebensdauer wegen — nicht die des Thoriums und Aktiniums gemessen wurde. Blanc hat zuerst darauf hingewiesen, daß das Thorium in ziemlich großer Menge im Erdboden vorhanden ist, so bestimmte er z. B. den Thoriumgehalt einer Gartenerde aus Rom, die 0,0000145 % Thorium enthielt. Die weiteren Umwandlungsprodukte des Thoriums und der andern radioaktiven Körper hat man bis jetzt vollständig außer Acht gelassen, indem man stillschweigend die nicht immer zutreffende Voraussetzung gemacht hat, daß radioaktives Gleichgewicht vorhanden sei, obwohl es gerade einige kurzlebende β- und γ-strahlende Produkte sind, die einen Teil der durchdringenden Strahlung ausmachen können.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Gockel habe ich nun versucht, zu einer anderen Untersuchsmethode zu greifen, indem ich die radioaktiven Körper und ihre Zerfallsprodukte in den Gesteinen einzeln zu bestimmen suchte. Es kann natürlich nicht die Rede davon sein, daß ich aus den wenigen untersuchten Mineralien und Gesteinen einen endgültigen Schluß ziehen könnte, vielmehr lag es mir nur daran, einen geeigneten Gang zur Trennung der radioaktiven Körper zu finden. Selbstverständlich ist es, daß hier direkte Fällungen nicht in Betracht kommen können, da die Menge der radio-

aktiven Körper meistens hierfür zu klein ist, vielmehr, daß es fast ausschließlich Mitreißmethoden sind, indem die radioaktiven Stoffe mit anderen, in größerer Menge vorhandenen oder eventuell zugesetzten Körpern zusammen ausgefällt werden. Es braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden, daß solche Fällungen nicht quantitativ sind, sondern oft drei- bis viermal wiederholt werden müssen und zwar manchmal unter ganz veränderten Umständen. Demzufolge stellt das am Schlusse dieser Arbeit angegebene Schema nur ein ungefähres Bild des praktischen Ganges dar und es wird sich das Nähere aus den einzelnen Untersuchungen ergeben. Da es häufig vorgekommen ist, daß käufliche Chemikalien eine Aktivität zeigten, so war es meine erste Aufgabe, dieselben einzeln zu untersuchen. Es kamen größtenteils Reagentien von Kahlbaum und Merck zur Verwendung, in denen eine meßbare Aktivität nicht nachgewiesen werden konnte.

Untersuchungsmethoden.

Die große Verschiedenheit und die große Anzahl der heute bei radioaktiven Messungen zur Verwendung kommenden Apparate haben mich gelehrt, daß es ziemlich viel Zeit und Arbeit erfordert, einen für spezielle Untersuchungen geeigneten Apparat zu finden. Zu meinen ersten Untersuchungen habe ich das Dolezalek'sche Quadrantenelektrometer verwendet, konnte jedoch, bei den mangelhaften Verhältnissen der Laboratoriumseinrichtung und der großen Empfindlichkeit des Instrumentes gegenüber Erschütterungen zu keinen praktischen und raschen Messungen kommen. Auch die Influenzwirkungen auf die Leitungen von Kondensator zum Elektrometer waren sehr störend, obwohl die ganze Anordnung in einen zur Erde abgeleiteten Kasten eingebaut war. Aus diesen Gründen habe ich das Quadrantenelektrometer verlassen, um zu einem Goldplattelektroskop nach Wilson überzugehen. Mit diesem Apparat habe ich im allgemeinen ganz gute Resultate erzielt, jedoch ließ die Empfindlichkeit zu wünschen übrig, trotzdem die Kapazität des Systems durch Aufsetzen eines weiteren Versuchsgefäßes wesentlich verkleinert wurde. Durch Herrn Prof. Gockel wurde ich nun auf einen von J. Elster konstruierten Apparat aufmerksam gemacht, der in der Phys. Zeitschr., Jahrgang 1909[1], beschrieben ist. Dieser Apparat hat

[1] Physik. Zeitschr. X. 664, 1909.

meinen Anforderungen vollständig genügt. Eine bedeutende Vereinfachung gegenüber dem Quadrantenelektrometer wurde dadurch erzielt, daß der Kondensator direkt auf den Apparat, durch einen Hartgummiring isoliert, aufgebaut wurde. Die Ladung des Kondensators wurde durch eine kleine Akkumulatorenbatterie von 160 Volt bewerkstelligt. Mit dieser Spannung wurde bei allen Messungen vollständiger Sättigungsstrom erreicht. In Fig. 1 ist die Anordnung zur Untersuchung fester Substanzen wiedergegeben.

In einem zur Erde abgeleiteten Metallkasten **n** ist an der oberen Seite ein Bernsteinstopfen **s** eingelassen, durch den ein nach oben verlängerter Metallstab **a** hindurchgeht. An dem unteren, in das Elektrometergehäuse **n** hineinragenden Ende dieses Stabes ist ein Spinnfaden **f** befestigt. Zu beiden Seiten dieses Fadens sind, durch die Schrauben **h h** verstellbar, Metallbacken **z z** angebracht, die die Form eines dreikantigen Prismas haben. Letztere sind mit der spitzen Kante dem Spinnfaden gegenübergestellt und werden durch die Trockensäule **g g** auf konstantem Potential gehalten. Der Metallstab **a** reicht mit seinem oberen Teile durch den Raum **o** bis zu dreiviertel in das 12,5 cm hohe und 10 cm weite Versuchsgefäß **r**, das durch den Hartgummiring **m** von den übrigen Teilen des Elektrometers isoliert ist. Durch den kleinen Metallansatz **i** kann der Spinnfaden mittelst der Stellschraube **k** mit der Erde verbunden werden. In den Kondensator wird bei **e** die zu untersuchende Substanz in einer runden, mit zentrischem Kreisausschnitt und aufgeworfenen Rändern versehenen Kartonteller gebracht. Bei **y** ist die Leitung zu den Akkumulatoren. Auf der Vorderseite des Elektrometergehäuses **n** befindet sich ein Mikroskop mit Skala, durch das der Spinnfaden beob-

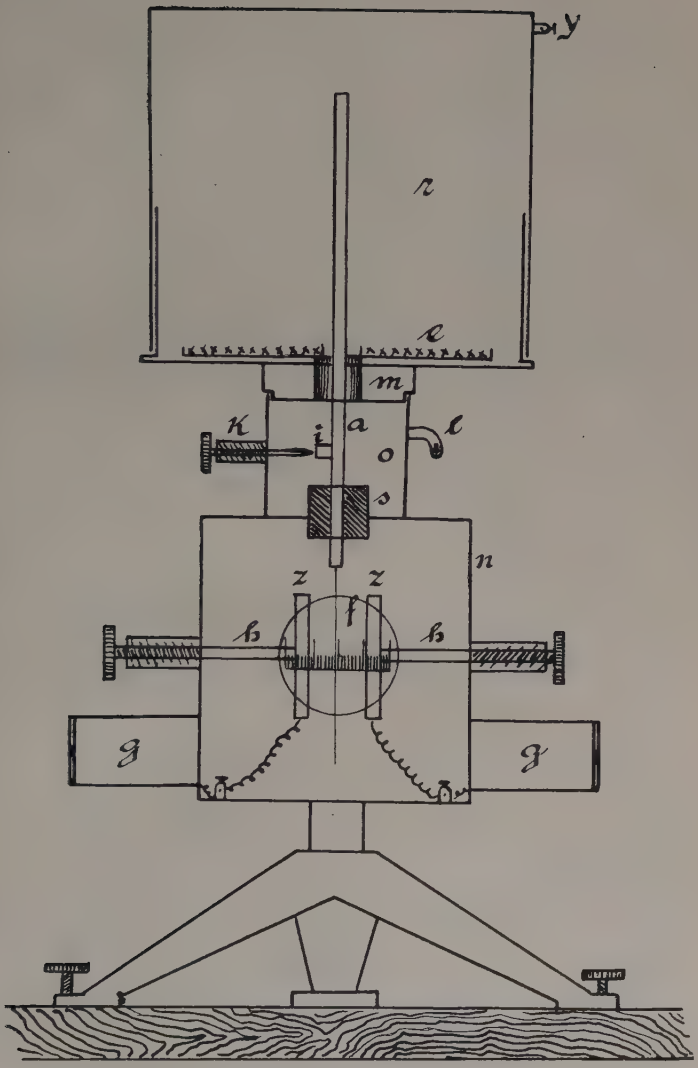

Fig. 1.

achtet werden kann. Die einzelnen Untersuchungen wurden nun in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Menge des möglichst fein gepulverten Materials in einer sehr dünnen Schicht, die gerade die Oberfläche des Bodens des Untersuchungstellers bedeckte, in den Apparat, d. h. den Boden des Kondensators bei **e** gebracht wurde. Während ungefähr 20 Minuten wurde der Apparat sich selbst überlassen, wobei **k** mit **i** verbunden, also Erdschluß hergestellt, und bei **y** der eine Pol der Akkumulatorenbatterie angeschlossen war. Nach dieser Zeit wurde bei **k i** der Erdschluß gelöst und durch das Mikroskop die Aufladung des Systems beobachtet, indem mit Hilfe einer « Stoppuhr » die Zeit gemessen wurde, die der Spinnfaden brauchte, um von Skalenteil 10 auf Skalenteil 20 zu gelangen.

Für Reichweitebestimmungen und Absorptionsversuche habe ich ein von mir selbst konstruiertes Elektrometer, nach System Wilson, jedoch mit Aluminiumblatt, verwendet. Für Emanationsbestimmungen benützte ich die neu angegebene Methode der Mme Curie [1], indem das Versuchsgefäß mit der Saugpumpe so weit als möglich ausgepumpt wurde. Der an dem Saugrohre angebrachte Zweiweghahn gestattete, den Kondensator direkt mit der die Emanation enthaltenden Flasche zu verbinden, wodurch die erstere plötzlich in das Versuchsgefäß eingelassen werden konnte. Diese Methode der Emanationsmessung zeigt der alten Arbeitsweise gegenüber verschiedene Vorteile, indem das langwierige Pumpen mit dem Gebläse wegfällt, ebenso die Absorption durch den Gummi, und es lassen sich schnell abklingende Emanationen viel leichter bestimmen. Die Anordnung dieser Versuche sei in Fig. 2 veranschaulicht.

[1] Le Radium VII. 65, 1910.

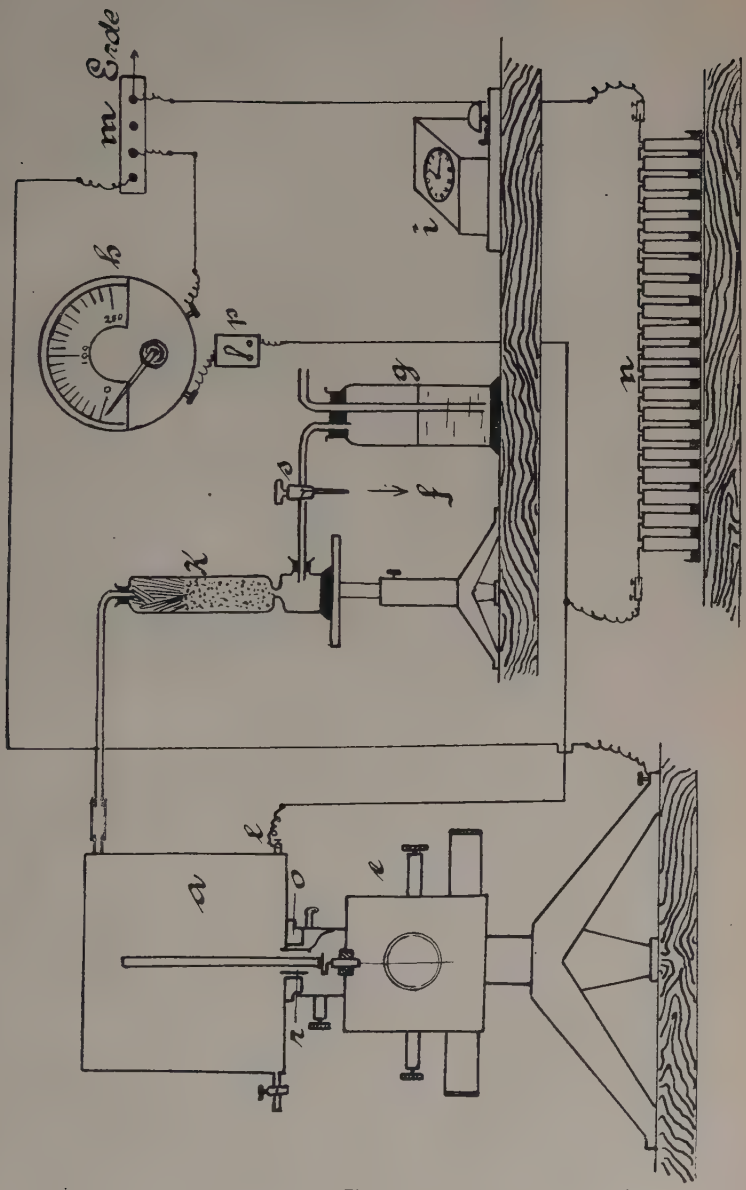

Fig. 2.

Auf das Elektrometer **e** ist der Kondensator **a**, durch einen Hartgummiring **o** von den übrigen Elektrometerteilen isoliert, aufgesetzt. Dessen oberes Zuleitungsrohr ist mittels eines kurzen Gummischlauches mit dem Trockenturme **k** verbunden, der teilweise mit Chlorcalcium, Kaliumhydroxyd und metallischem Natrium gefüllt war. Die Isolation am Kondensator ist durch einen zur Erde abgeleiteten Metallring unterbrochen. Derselbe hat den Zweck, das Überkriechen von Elektrizität zu verhindern. An der unteren Öffnung des Trockenturmes ist ein Glasrohr mit einem Zweiweghahn **s** eingesetzt, dessen eine Mündung mit der Saugpumpe **f**, die andere mit der die Emanationsflüssigkeit enthaltenden Flasche **g** verbunden ist. Die Akkumulatorenbatterie **n** ist einerseits in **l** in Kontakt mit dem Kondensator, andererseits durch die Klemme **m** zur Erde abgeleitet. Zur ständigen Kontrolle der Akkumulatoren dient das Voltmeter **h**, das durch einen kleinen Schalter **p** in den Stromkreis eingeschaltet werden kann. Die Uhr **i** dient als Wecker, indem sie durch ein elektrisches Klingelzeichen die Ablesezeit angibt; d. h. der Zeiger kann so gestellt werden, daß das Läutwerk sich im bestimmten Zeitpunkt in Bewegung setzt.

Um aktive Niederschläge von Radium A, resp. Thorium- oder Aktinium A herzustellen, wurde eine einfache Zusammenstellung verwendet, in der das zu induzierende Material aus einem Drahtnetz aus Messing, das mittels einer Trockensäule auf —300 Volt geladen werden konnte, bestand. Aus Fig. 3 ist die Anordnung zu ersehen.

Auf drei Hartgummifüßen **a**, die, um ihre Oberfläche zu vergrößern, mit feinen Einschnürungen **o** versehen sind, ruht eine runde, mit zentrischem Aus-

schnitte versehene Metallplatte **s**, die durch die Trockensäule **f** auf ungefähr — 300 Volt geladen wird. Auf der Metallplatte steht das Drahtnetz **h**, das die Form eines beiderseitig offenen Cylinders besitzt, mit der Säule in leitender Verbindung. Durch die Öffnung

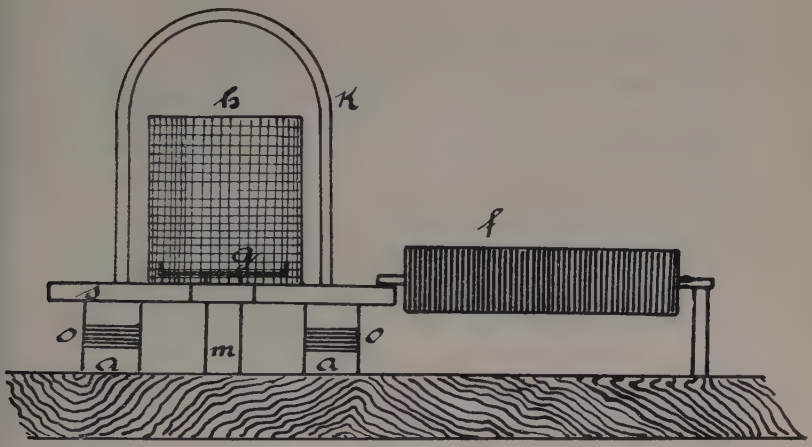

Fig. 3.

in der Metallplatte ragt ein dünner, mit der Erde in leitender Verbindung stehender Messingcylinder **m**, auf den die Metallschale **g** mit der radioaktiven Substanz zu liegen kommt. Das Ganze ist mit einer Glasglocke **k** überdeckt. Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß das Drahtnetz nach 70- bis 80-stündiger Exposition in den Kondensator des Elektrometers, Fig. 1, **r**, gebracht wurde, um dort auf seine Aktivität und deren Abnahmegeschwindigkeit geprüft zu werden.

Zur jedesmaligen Eichung des Elektrometers wurde ein Normalpräparat verwendet. Auf einem quadratischen Stück Zinkblech war vermittelst eines Pinsels,

eine Mischung von ungefähr 0,02 g Uranoxyd mit einer Lösung von Schellack in Chloroform aufgetragen worden. Dieses Präparat zeigte eine konstante Aktivität von 284,9 Voltstunden, gemessen in einem Apparat von Wulf, mit einer Kapazität von 5,55 cm, entsprechend $1{,}46.10^{-3}$ E. S. E. Da nun bei allen Messungen die Zeit gemessen wurde, die der Spinnfaden brauchte, um von Skalenteil 10 auf Skalenteil 20 zu gelangen, so konnten die Resultate direkt miteinander verglichen werden. Die natürliche Ionisation der Luft bei leerem Apparat wurde vor jedem Versuche bestimmt und bei allen angegebenen Resultaten in Abzug gebracht. Auf diese Weise konnten die einzelnen Aktivitäten durch Vergleich mit dem Normalpräparat berechnet werden. Eine Voltstunde im Wulfschen Apparat entspricht nach früherer Angabe, $0{,}00512.10^{-3}$ E. S. E., und es können somit alle Angaben in absoluten Einheiten ausgedrückt werden.

Schon die Art des Aufschließens eines vorliegenden Materials ist von großer Wichtigkeit. Da es bei allen Untersuchungen Prinzip ist, die Aktivität zu konzentrieren, so ist es selbstverständlich von Vorteil, wenn inaktive Körper leicht weggeschafft werden können. In dieser Beziehung scheint mir der Aufschluß mit Flußsäure, sofern sich das Material nicht mit Salzsäure aufschließen läßt, am geeignetsten, da mit dieser einzigen Operation zwei eventuell vorhandene, sehr hinderliche Körper, die Kieselsäure und die Titansäure weggeschafft werden können. Daß diese zwei Körper keine Radioaktivität besitzen, oder vielmehr beim Übergang in das flüchtige Silciumfluorid bezw. Titanfluorid keine aktiven Stoffe mit sich reißen, habe ich durch spezielle Versuche nachgewiesen. Die Versuchsweise war die folgende; Eine bestimmte Menge eines radioaktiven Stoffes wurde

im Elektrometer untersucht und hierauf mit Flußsäure mehrmals abgedampft. Die Prüfung der resultierenden trockenen Masse ergab mir anfangs das Resultat, daß die Aktivität nach dem Abdampfen größer war als die des Ausgangsmaterials. Diese Erscheinung wurde mir später dadurch erklärt, daß die Untersuchungen mit außerordentlich fein gepulvertem Material die gleichen Resultate vor und nach dem Versuche lieferten. Der Fehler war also lediglich auf eine Absorption der Strahlen in den inaktiven Teilen der Substanz selbst zurückzuführen.

Bei dem Aufschließen mit Flußsäure ist es jedoch nicht unbedingt nötig, daß hierbei, bei der Aufnahme mit Wasser, alle radioaktiven Körper in Lösung gehen, vielmehr bleibt die Radioaktivität zum größten Teile an den in Wasser unlöslichen Rest gebunden, zurück. Diese Tatsache hat wiederum ihren Nutzen, indem verschiedene inaktive Körper, wie Eisen u. s. f., mit der Lösung als unnötiger Ballast weggeschafft werden können. Der Rückstand wird für sich aufgeschlossen und weiter bearbeitet.

Orthit.

Der Orthit, selten kristallinisch vorkommend, ist ein an seltenen Erden, vor allem Ceriterden, reiches Material, das ziemlich verbreitet ist. Es gehört zur Epidotgruppe der Silikate, hat große chemische Verwandtschaft mit dem Cerit, und bildet manchmal kleine schwarze monokline Kristalle. Meistens findet man ihn in körnigen Aggregaten, sowie als akzessorischen Gemengteil in vielen Graniten, Dioriten und einigen Gneisen. Seine chemische Zusammensetzung kann sehr verschieden sein. In Deutschland kommt er besonders

im Odenwald an der Bergstraße vor und zwar dort im körnigen Kalk, ebenso bei Weinheim im Birkenauer Tal. Sauer hat die große Verbreitung des Orthits im Schwarzwald festgestellt, sodaß er geradezu als charakteristisches Merkmal der ganzen Granit- und Gneisgruppe angesehen werden kann. Der zu meinen Untersuchungen verwendete Orthit wies folgende Bestandteile auf: Aluminium-, Eisen-, Cerium-, Calcium-, und Thoriumoxyd, nebst Spuren anderer seltener Erden, sowie Siliciumdioxyd.

Da der Orthit nun, als solcher, ein ziemlich stark radioaktives Mineral ist, so war es naheliegend, ihn als erstes zur Untersuchung zu bringen; denn, wie oben erwähnt, kommt er in vielen Graniten und Gneisen vor, kann also der Ursprung der Radioaktivität dieser Gesteine sein, was sich bei den Graniten aus Weinheim, wie wir sehen werden, auch annähernd nachweisen ließ. Auch nach den Untersuchungen von A. Gockel ist sein Vorkommen eine der Hauptursachen der Radioaktivität dieser Gesteine.

Das pechschwarze Material mit kleinmuschligem Bruch wurde vor allen Dingen fein pulverisiert und, da sich dasselbe mit konzentrierter Salzsäure leicht zersetzen läßt, mit dieser aufgeschlossen. Es wurde dreimal, unter jedesmaligem Zusatz von konzentrierter Salzsäure bis zur Trockene verdampft, dann bei 120° getrocknet und mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die schön weiß sich abscheidende Kieselsäure wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde dieselbe im Elektrometer untersucht und als vollständig inaktiv befunden. Mit dieser Operation war nun ein großer Teil inaktiver Produkte, etwa 36 %, abgeschieden, und ich konnte in dem eingedampften Filtrate eine merkliche Zunahme

der Aktivität bemerken. Die Lösung dieser Chloride wurde nun mit festem Baryumchlorid versetzt, erhitzt und mit warmer verdünnter Schwefelsäure gefällt. Diese Fällung muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, indem die Schwefelsäure nur immer in kleinen Portionen zugesetzt wird. Nach jeder Zugabe ist zu erwärmen, um erstens das entstandene Baryumsulfat grobkristallinisch auszufällen und zweitens alles an radioaktiven Körpern Mitreißbare im Niederschlage zu erhalten. Auch muß hierbei genau darauf geachtet werden, daß das Baryum quantitativ ausgefällt wird, da dasselbe bei dem weiteren Gange der Untersuchungen sehr störend sein kann. Nach mehrstündigem Stehen wurde der gut abgesetzte Niederschlag filtriert und bei etwa 100° getrocknet. Es zeigte sich, daß dieser Niederschlag eine sehr starke Aktivität aufwies und zwar $236{,}5.10^{-3}$ E. S. E. pro 1 g.

Zur Bildung der induzierten Aktivität dieses Präparates wurde dasselbe in die kleine Metallschale **g** (Fig. 3) gebracht, darüber das aus blankem Messingdraht bestehende Netz **h** gesetzt und das Ganze mit der Glasglocke **k** überdeckt. Während der negative Pol der Trockensäule mit dem Drahtnetz durch die Metallplatte **s** in Verbindung war, blieb der positive Pol, sowie das Präparat im Erdschluß. Nach 72-stündiger Exposition wurde das Drahtnetz in das Elektrometer gebracht und es ergab die induzierte Aktivität folgende Zahlen der Abklingung:

Zeit in Stunden:	0	2	3	6	12	18
Präparat:	39;	42;	40;	34;	23,1;	15,8

Auf Thorium berechnet, erhalte ich folgende Zahlen:

Zeit in Stunden:	0	2	3	6	12	18
Thorium:	39;	41;	39;	34,3;	23,6;	16,2

Hieraus ersieht man, daß die Zahlen einander sehr ähnlich sind, wir haben eine Halbwertsperiode von ungefähr 10 Stunden, welche dem Thorium entspricht. Eine Induktion des Radiums konnte nicht bemerkt werden.

Meiner ursprünglichen Annahme nach konnte sich

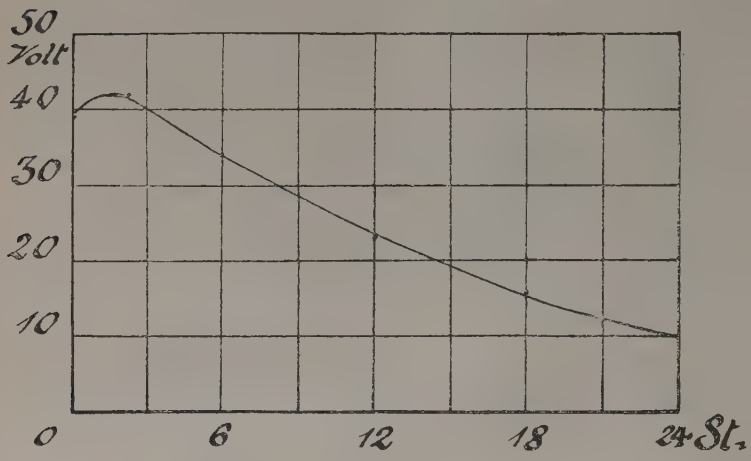

Fig. 4.

jedoch Thorium als solches hier nicht finden, denn dieses wird erfahrungsgemäß mit Baryumsulfat nicht mitgerissen, es mußte der aktive Körper infolgedessen ein anderer oder mehrere beisammen sein. Ich habe nun die Hälfte dieses Niederschlages sich selbst überlassen und von Tag zu Tag nachgeprüft. Es zeigte sich alsbald, daß er seine Aktivität ganz langsam verlor. Eine Reichweite und Absorptionsbestimmung ergab indessen, daß sowohl α, wie β- und γ-Strahlen vorhanden waren. Die Bestimmungen wurden in dem Apparat mit verschiebbarer Kondensatorplatte ausge-

führt und es ergaben sich für die Absorption in Luft folgende Zahlen :

Abstand in cm :	1	2	3	4	5	6	7
Skalenteile pro St. :	45 ;	45 ;	44 ;	35 ;	34 ;	34 ;	34

Es ist somit in einer Luftschicht von 3,5-4 cm ein Drittel der Strahlung absorbiert worden.

Absorptionsbestimmungen.

1. Durch 0,01 cm starkes Aluminiumblech :

Ohne Bedeckung : 80 Skalenteile pro Stunde.
Mit Bedeckung : 58 Skalenteile pro Stunde.

Aus diesen Zahlen kann der Absorptionskoeffizient mittels der Exponentialgleichung berechnet werden :

$$J_1 = J_0 \cdot e^{-\lambda d}$$

$$J_1 = J_0 \cdot \frac{1}{e^{\lambda d}}$$

$$e^{\lambda d} = \frac{J_0}{J_1}$$

$$\lambda d = \ln \frac{J_0}{J_1}$$

$$\lambda d = 2{,}318 \cdot \log. \frac{J_0}{J_1}$$

$$\lambda = \frac{1}{d} \cdot 2{,}318 \, (\log J_0 - \log J_1)$$

$$\lambda = \frac{1}{0{,}01} \cdot 2{,}318 \, (\log 80 - \log 58)$$

$$\lambda = 31{,}8 \quad .$$

2. Absorptionsbestimmung durch 1,01 cm starkes Bleiblech :

Ohne Bedeckung : 80 Skalenteile pro Stunde.
Mit Bedeckung : 48,3 Skalenteile pro Stunde.

Auch hier kann der Absorptionsfaktor berechnet werden und ich finde die Zahl $\lambda = 0{,}5$.

Vergleiche ich nun die Absorptionsfaktoren [1] β- und γ-Strahlen abgebender Produkte, so finde ich als identische Zahlen die des Mesothoriums II. Es liegt also ein α-strahlender Körper, gemischt mit Mesothorium II. vor. Es war also durch das Baryumsulfat das ziemlich langlebende Mesothorium I mitgerissen worden.

Die zweite Hälfte der Sulfate wurde indessen weiter untersucht, indem das getrocknete Pulver mit Natronkali aufgeschlossen wurde. Diese Operation wurde in folgender Weise ausgeführt : 25 g der Sulfate wurden mit 150 g eines Gemisches von gleichen Teilen Natroncarbonat und Kalicarbonat im Mörser fein vermischt, in kleinen Portionen in den Tiegel gebracht und zuerst mäßig, dann vor dem Gebläse bis zum klaren Fluße erhitzt. Die von außen schnell abgekühlte Schmelze wurde solange mit heißem Wasser ausgezogen, bis das ablaufende Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gab, d. h. bis alles Alkalisulfat weggewaschen war. Nachdem der Niederschlag nochmals auf dem Filter gewaschen war, wurde er in verdünnter Salzsäure gelöst. Ich erhielt auf diese Weise zwei klare Lösungen, die beide für sich der gleichen Behandlung unterworfen wurden. Ich habe nun versucht, die vorhandenen Thoriumprodukte von einander zu trennen. Zu diesem

[1] Le Radium VII. 1—3, 1910.

Zwecke versetzte ich beide Lösungen mit wenig Eisenalaunlösung und fällte hierauf heiß mit Ammoniak. Es fielen die Hydroxyde von Aluminium und Eisen aus, die filtriert ausgewaschen und getrocknet wurden. Diese beiden Niederschläge miteinander vermischt, zeigten eine ziemlich starke Aktivität, von $9{,}66.10^{-3}$ E. S. E. pro Gramm. Dieselbe nahm jedoch, wie die beistehende Kurve (Fig. 5) zeigt, rasch ab.

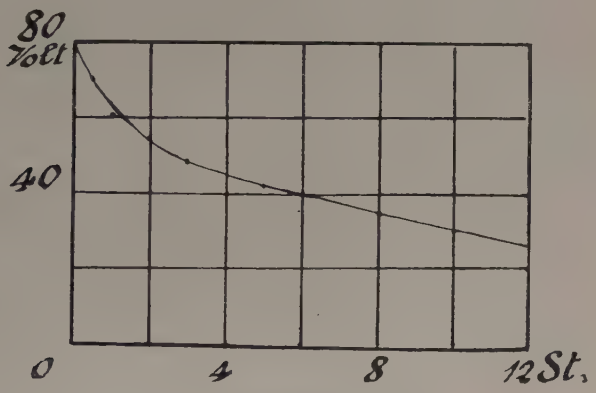

Fig. 5.

Auch diese Kurve deutet auf Anwesenheit von Mesothorium II hin und dieses kann somit als bestimmt vorhanden angenommen werden. Eine nochmalige Absorptionsbestimmung ergab die Abwesenheit der α-Strahlen, zeigte mir also, daß meine Annahme, zwei Körper gemischt in den ursprünglichen Sulfaten gehabt zu haben, richtig war. Um diesen zweiten Bestandteil nun zu isolieren, wurden die beiden Filtrate der Ammoniakfällungen heiß miteinander gemischt und es fiel dadurch das Baryum wiederum als Sulfat aus. Es zeigte sich auch im Niederschlag eine Aktivität, die, sich selbst überlassen, von 10 zu 10 Tagen nachgeprüft wurde. Die

sehr langsame Abnahme sei in folgenden Zahlen wiedergegeben :

Zeit in Tagen	Aktivität
0	500,0
30	485,5
40	481,0
50	477,5

Rechnen wir nun mit Hilfe dieser Zahlen die Zerfallskonstante aus, so finden wir :

$$J_1 = J_0 \cdot e^{-\alpha t}$$

$$J_1 = \frac{J_0}{e^{\alpha t}}$$

$$e^{\alpha t} = \frac{J_0}{J_1}$$

$$e^{\alpha t} = \log J_0 - \log J_1$$

$$\alpha t \cdot \log e = \log J_0 - \log J_1$$

$$\alpha = \frac{\log J_0 - \log J_1}{t \cdot \log e}$$

$$\alpha = 1{,}066 \cdot 10^{-8}\ \text{sec}^{-1} \quad .$$

Da die Absorptionsbestimmung in diesem Präparate nur α-Strahlen ergab, die Zerfallskonstante der des Radiothors analog war, so konnte mit Sicherheit auf die Anwesenheit des letzteren geschlossen werden.

Zur Kontrolle, daß alle radioaktiven Körper ausgefällt waren, wurden die vereinigten Filtrate zur Trockene eingedampft, die Ammonsalze abgeraucht und im Elektrometer nachgeprüft. Es konnten nur ganz verschwindend kleine Aktivitäten nachgewiesen werden, die sich auch im Verlaufe vieler Wochen nicht geändert haben.

Das Filtrat des Baryumsulfat-Niederschlages, der nun vollständig untersucht war, wurde, um die seltenen Erden auszufällen, direkt mit Oxalsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach längerem Stehen abfiltriert und gut ausgewaschen. Da sich das ablaufende Fitrat, das zur Trockene verdampft und wenig geglüht wurde, als vollständig inaktiv erwies, so mußten die Oxalate die vollständige Aktivität der Lösung mit sich gerissen haben und zwar zeigten dieselben $28{,}06.10^{-3}$ E. S. E. par 1 g. Auch hier wurde die induzierte Aktivität hergestellt und deren Abklingung gemessen. Es ergab sich folgendes :

Zeit	Aktivität
0 St. 0 Min.	305,0
0 » 40 »	293,0
6 » 30 »	246,5
8 » 20 »	222,4
17 » 30 »	123,2
18 » 40 »	117,0

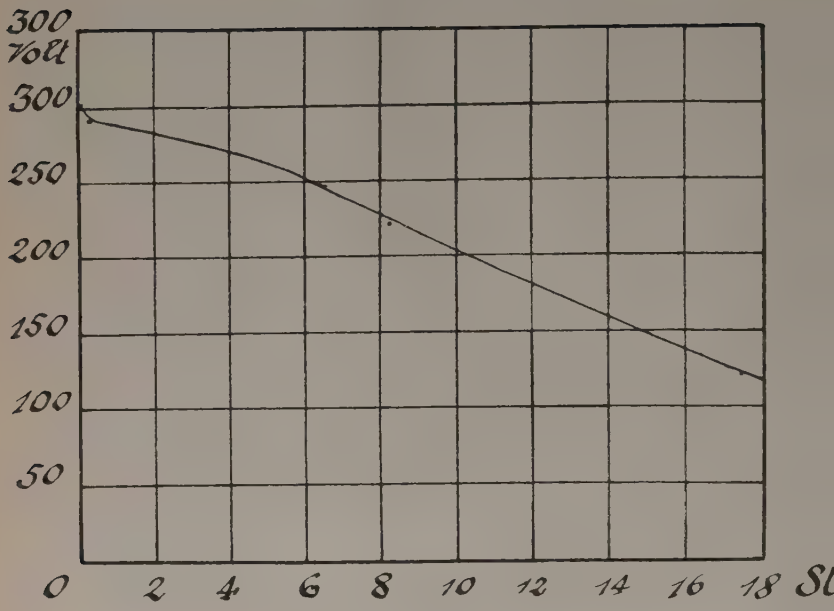

Fig. 6.

Diese Kurve zeigt eine Halbwertsperiode von 11 St., es kann also nur Thorium vorhanden sein.

Da vielfach angenommen wird, daß in allen Gesteinen, die Radioaktivität mehr oder weniger durch die Anwesenheit von Radium bedingt sei, ich aber im Laufe der Untersuchungen kein Radium gefunden habe, so sah ich mich veranlaßt, auch die Emanation des Orthits selbst zu untersuchen. 1 g Orthit wurde wiederum mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen, die Kieselsäure abfiltriert, das Filtrat eingedampft und in Wasser, dem wenig Salzsäure zugesetzt war, gelöst. In einer beiderseitig gut verschlossenen Gaswaschflasche wurde die Lösung zur Emanationsbildung sich selbst überlassen. Nach dreiwöchentlichem Stehen wurde die-

selbe auf ihren Emanationsgehalt untersucht und zwar nach der bereits angegebenen, in Fig. 2 veranschaulichlichten Methode. Es ergab sich gleich beim Einlassen eine sehr rasche Aufladung, doch konnte die Halbwertsperiode nicht bestimmt werden, da die Abklingung zu rasch vor sich ging. Jedenfalls aber konnte genau bemerkt werden, daß Radiumemanation nicht zugegen war, da das Elektrometer schon nach wenigen Minuten seinen Nullwert wieder anzeigte.

Die Aktivität des Orthits rührte also nur von Thorium und seinen Produkten her, und wir werden dasselbe auch in allen andern Gesteinen, wenn auch in minimaler Menge, wiederfinden. Uran ließ sich mit den üblichen chemischen Methoden ebensowenig wie Radium nachweisen, obgleich zur Prüfung auf dieses Metall 100 g Orthit verwendet wurden.

Die Herren Elster und Geitel haben somit nicht mit Unrecht behauptet, daß durch die Arbeiten des Herrn Strutt über den Radiumemanationsgehalt von Gesteinen, das Mißverhältnis der beobachteten und der auf Grund der Annahme des Wärmegleichgewichts des Erdkörpers anscheinend alleinmöglichen Radioaktivität der Volumeinheit des Erdkörpers wohl gemildert, aber nicht beseitigt wurde, da man eben beachten muß, daß nur der Gehalt an Radium in den Gesteinen, unter vollständigem Ausschlusse der anderen Radioelemente, insbesondere des Thoriums, bei seiner Methode in Betracht gezogen wurde.

Samarskit.

Der Samarskit wurde im Jahre 1839 von G. Rose im Ilmengebirge (Ural) entdeckt. Das Mineral ist ein Niobat von Eisen, Yttrium, Cer und Thorium, mit

einem nicht unbeträchtlichen Urangehalt und geringen Mengen von Zinn, Calcium, Magnesium und Mangan. Seine eigentliche chemische Zusammensetzung ist sehr kompliziert und kann außerordentlich verschieden sein. Er ist, wie schon erwähnt, am verbreitetsten im Ural, doch ist er auch in Schweden und Canada zu finden. Meistens kommt er als spröde Beimengung mit muschligem Bruch im Granit vor.

Da durch den Urangehalt des Minerals schon eine ziemlich große Aktivität bedingt ist, so schien es auch wahrscheinlich, dessen weitere Zersetzungsprodukte darin finden zu können, doch lag der Hauptzweck dieser Untersuchung darin, auch ein Uranhaltiges Mineral für die Bestimmung der Untersuchsmethode herbeizuziehen.

10 g der sehr fein gepulverten Substanz wurde mit konzentrierter Salzsäure, wie beim Orthit beschrieben, aufgeschlossen. Es konnte zwar kein vollständiger Aufschluß erzielt werden, doch konnte ich den unaufgeschlossenen Rückstand, da er sich als inaktiv erwies, vollständig vernachlässigen. Auf diese Weise erhielt ich eine klare Flüssigkeit, die, zur Trockene eingedampft, mit schwach säurehaltigem Wasser aufgenommen wurde. Aus dieser Lösung fällte ich das vorhandene Zinn mit Schwefelwasserstoff und erhielt 0,8 g Sulfid, das, in Salzsäure gelöst, zur Trockene verdampft wurde. Daß ein radioaktives Element hierbei mitgerissen worden war, zeigte die Aktivität dieser Chloride und zwar belief sich dieselbe auf $1{,}17.10^{-3}$ E. S. E. Zur weiteren Untersuchung wurde das Präparat in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und drei Wochen zur Emanationsbildung im geschlossenen Gefäße sich selbst überlassen. Seine Bestimmung wurde, wie beim Orthit beschrieben, ausgeführt und es ergab sich eine Halbwertsperiode der Emanation von 3,5 Tagen.

Zeit in Tagen :	0	1	2	3	4
Aktivität :	600	480	410	330	275

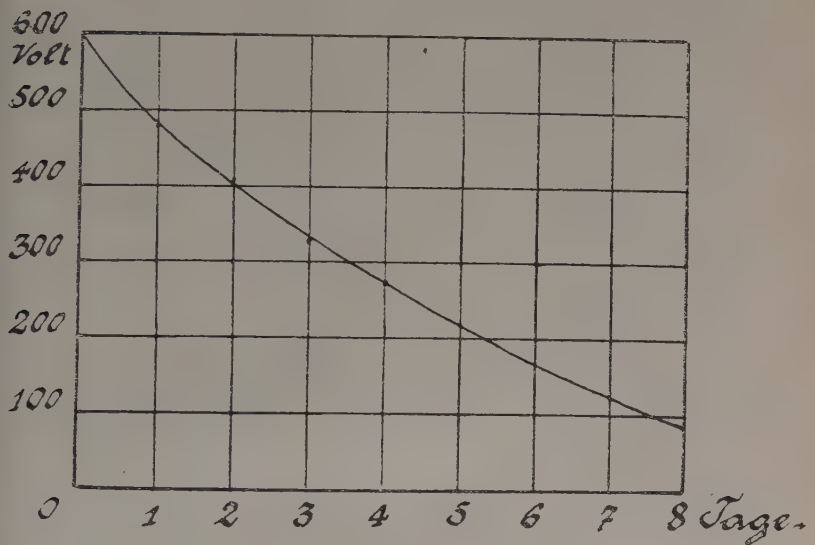

Fig. 7.

Es war somit ein Teil des Radiums mit dem Zinn ausgefallen. Aus dieser Lösung habe ich das Radium durch Baryumsulfat wieder zu fällen versucht und erhielt auch die ganze Aktivität, die die Chloride vorher aufwiesen, während letztere ihre Aktivität ganz verloren hatten.

Das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung wurde mit gelbem Schwefelammonium ausgefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag in ein Becherglas gespült und mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat bei einer Temperatur von 60° behandelt. Die von den unlöslich gebliebenen Sulfiden abfiltrierte klare Lösung säuerte ich mit verdünnter Salzsäure an und fällte hierauf heiß mit Ammoniak. Es fiel das Uran

als braunes Hydroxyd aus. Seine Aktivität betrug 32.10^{-3} E. S. E., es gab keine Emanation ab, ebenso konnten die α-Strahlen leicht nachgewiesen werden. Nach bekannter Methode wurde nun in den vereinigten Filtraten ein Baryumsulfat-Niederschlag hergestellt, der nach dem Auswaschen und Trocknen 1,8 g wog und eine Aktivität von $38{,}9.10^{-3}$ E. S. E. ergab. Mit einem Teile dieses Niederschlages wurde die induzierte Aktivität hergestellt und sie ergab folgende Zahlen der Abklingung:

Zeit in Minuten:	0	1	2	3	4
Aktivität:	40	25,5	21,5	19,5	17

Weiter konnte der Zerfall wegen des geringen Betrages der Aktivität nicht verfolgt werden.

Der sehr rasche Abfall läßt auf Radium A, mit einer Halbwertsperiode von 3 Minuten mit Sicherheit schließen. Der andere Teil der Sulfate und zwar 0,6 g, wurden mit Natronkali in bekannter Weise aufgeschlossen, wie beim Orthit, künstlich zugesetztes Eisen und Aluminium als Hydroxyde ausgefällt. Wie bereits erwähnt, entstehen beim Aufschlusse eines Sulfates zwei Lösungen, die der gebildeten Carbonate und die die Schwefelsäure enthaltende Lösung, und so erhielt ich auch hier zwei Niederschläge, die ich in diesem Falle getrennt untersuchte. Es zeigte sich, daß das Baryumcarbonat eine größere Menge der Aktivität zurückbehielt als die Lösung der Sulfate mit sich riß. Es betrug die Aktivität des ersteren $4{,}12.10^{-3}$ E. S. E., während der eingedampfte Rest der Sulfate nur $0{,}31.10^{-3}$ E. S. E. ergab. Die Abklingungskurve dieser Präparate selbst war identisch mit der in Fig. 5 angegebenen, deutete also auf Thor, und es konnte β- und

γ-Strahlen durch Absorptionsbestimmungen nachgewiesen werden. Die Filtrate der Hydroxyde wurden in der Wärme vereinigt, es fiel das Baryumsulfat zum zweiten Male aus und es konnte in ihm eine Aktivität von $9{,}01.10^{-3}$ E. S. E. gemessen werden. Da dieses Präparat jedoch die Eigenschaft zeigte, stark zu emanieren, so sah ich mich veranlaßt, dieselbe genauer zu prüfen. Nach dreiwöchentlichem Stehen im geschlossenen Gefäße wurde die Flüssigkeit untersucht und ergab eine Kurve der Abklingung (Fig. 7), die die Anwesenheit von Radium außer Zweifel setzte. Eine Untersuchung auf Radiothor verlief negativ, sei es, daß es gar nicht, oder daß nur sehr geringe Spuren davon vorhanden[1] waren. Jedenfalls aber war Radium mit Sicherheit festgestellt.

Das Filtrat der ersten Baryumsulfatfällung wurde mit Oxalsäure versetzt und es fielen die Oxalate der seltenen Erden aus. Der getrocknete Niederschlag zeigte eine Aktivität von $2{,}2.10^{-3}$ E. S. E. und konnte die Abklingung der induzierten Aktivität leicht gemessen werden. Die Kurve derselben war der in Fig. 6 analog und es war dadurch die Anwesenheit von Thorium erwiesen.

Die Radioaktivität des Samarskits war somit durch die Anwesenheit von Uran, Thorium, Radium und Mesothorium II bedingt.

[1] Vergl. K. A. Hoffmann und Strauß, Berl. Ber. **33,** 3, 3,127, 1900. K. A. Hoffmann und Zerban, Berl. Ber. **35,** 1,531, 1902 ebenda **36,** 3, 3,093, 1903.

Granit, Sumatra.

Durch gütige Übermittlung von Herrn Prof. Gockel erhielt ich einen Granit und einen Quarzporphyr aus Sumatra, die beide eine Aktivität, wenn auch nicht sehr groß, aufwiesen. Jedenfalls aber erschien es lohnend, den Ursprung der Radioaktivität dieser Gesteine festzustellen, obwohl schon die Aktivitätsbestimmung des Ausgangsmaterials ziemliche Schwierigkeiten bot. Es erschien mir aber gerade wünschenswert, auch Gesteine aus entlegeneren Gegenden herbeizuziehen. Der Granit, ein Handstück aus dem Flusse Haran Gadang von der Westküste Sumatras, war sehr glimmerreich und unverwittert. Seine Untersuchung in fein gepulvertem Zustande ergab eine Zerstreuung von $0{,}043.10^{-3}$ E. S. E. pro 100 g. 100 g Urankaliumsulfat gaben 773.10^{-3} E. S. E., mithin hat der Granit den 17400-igsten Teil der Aktivität des Urankaliumsulfates.

Zur weiteren Untersuchung wurden 15 g des fein gepulverten Granites, mit einer Aktivität von $0{,}00645.10^{-3}$ E. S. E., mit Flußsäure aufgeschlossen und dreimal in einer Platinschale ohne weiteren Zusatz abgeraucht. Die mit Wasser aufgenommene Masse hinterließ einen feinen weißen Rückstand, der ausgewaschen und getrocknet eine Aktivität von $0{,}0064.10^{-3}$ E. S. E. zeigte, somit die ganze Aktivität in sich enthielt, während die abgedampften Filtrate sich als vollständig inaktiv erwiesen. Der weiße Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen, von der sich noch abscheidenden, inaktiven Kieselsäure abfiltriert und untersucht. Das klare Filtrat wurde mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt, die Hydroxyde abfiltriert, gewogen und untersucht. Es ergaben sich 3,8g, die ein Ionisationsvermögen

von 0,00635.10-3 E. S. E. besaßen. Aus der Lösung dieser Hydroxyde in Salzsäure, habe ich versucht, das eventuell vorhandene Thorium mit Oxalsäure auszufällen, erhielt jedoch keinen Niederschlag, was sich dadurch erklärt, daß Thoriumoxalat in stark salzsaurer Lösung löslich ist. Aus diesem Grunde habe ich verschiedene Fällungsmittel, unter anderen auch Natriumthiosulfat, angewandt, jedoch alle mit dem gleichen negativen Resultat. Ich habe nun die stark saure

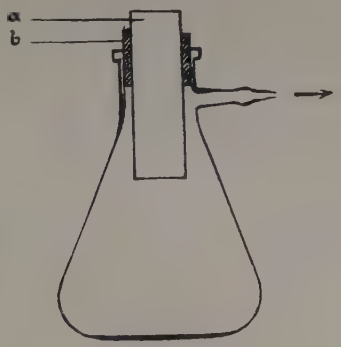

Fig. 8.

Lösung mit Flußsäure versetzt und erhielt einen weißen, anfangs gallertartigen, später pulverig werdenden Niederschlag. Da sich derselbe durch Papier jedoch nicht filtrieren ließ, so wurde eine Filtration durch Thon angewandt, die sich als sehr vorteilhaft erwies.

Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, wurde ein überall gleichmäßig geformtes Tonrohr **a** auf der Saugflasche durch einen Gummiring **b** gedichtet, verwendet. Nach dem Trocknen ließen sich die Fluoride leicht vom Ton entfernen und ich erhielt auf diese Weise 0,03 g weißes kristallinisches Salz. Im Elektrometer gemessen, zeigte dieses eine Zerstreuung von 0,00629.10-3 E. S. E., trug

also die ganze Aktivität der angewandten 15 g Ausgangsmaterial. Da durch Absorptionsversuche nur α-Strahlen nachgewiesen werden konnten und die Halbwertsperiode der induzierten Aktivität ungefähr 10 Stunden betrug, konnte mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Thorium geschlossen werden.

Da bei dieser Bestimmung des Thoriums mittelst Flußsäure gefällt war, so war es für mich von Interesse zu untersuchen, ob diese Fällung quantitativ ist oder nicht. Ich habe deshalb ein Präparat der Firma Merck in Darmstadt, Thoriumhydroxyd, verwendet, dieses in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Dieses Thoriumhydroxyd wurde bei 110° getrocknet, 0,9871 g in Salzsäure gelöst und mit Flußsäure gefällt. Nachdem der Niederschlag, nach längerem Stehen, in den kristallinischen Zustand übergegangen war, wurde derselbe durch ein gewogenes Tonrohr filtriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. Es ergab sich folgender Gehalt des Thoriumhydroxyds an Thoriumoxyd:

	Berechnet	Gefunden
ThO_2	88,03	84,87
$2\,H_2O$	12,30	12,30
	100,33	97,17

Als Glührückstand von Thoriumhydroxyd bestimmt erhielt ich jedoch nur 85,01 % ThO_2. Es scheint, daß das Präparat nicht ganz frei von Wasser und Kohlensäure gewesen ist, obwohl die Operationen des Fällens und Trocknens mehrere Male wiederholt wurden. Der wirkliche Gehalt an ThO_2 war folglich nur 85 %, und es weicht mein Resultat der Flußsäurefällung nur um

0,14 % von diesem Werte ab, was innerhalb der Fehlergrenze liegen dürfte. Somit kann quantitative Fällung angenommen werden; es erwiesen sich auch alle Filtrate einer solchen Thoriumfällung mit Flußsäure als vollständig inaktiv, wodurch ebenfalls der Nachweis einer quantitativen Fällung geliefert ist.

Auch bei dem vorliegenden Granite mußten die vereinigten Filtrate als inaktiv angesehen werden und ich habe folglich nur Thorium nachweisen können. Da sich hier nun wieder der Verdacht aufdrängte, daß geringe Spuren von Radium in festen Substanzen, zumal frisch nach der Fällung wohl übersehen werden konnten, wobei auch noch die Absorption der α-Strahlen in Betracht gezogen werden muß, so lag es mir daran, hier ebenfalls eine Emanationsbestimmung vorzunehmen, die jedoch zu einem negativen Resultate führte. Nach einer später beschriebenen Methode bestimmt, betrug der Thoriumgehalt pro 1 g des Granites 5.10^{-6} g Th.

Quarzporphyr, Sumatra.

Der bereits im letzten Kapitel erwähnte Quarzporphyr wurde aus den gleichen Gründen, wie der Granit untersucht. Er ist einem Gange im Syenit in der Residenz Tapanoeli auf Sumatra entnommen. Das rötlich aussehende, fein gepulverte Material lieferte eine Zerstreuung von $0{,}0023.10^{-3}$ E. S. E., also den 3360. Teil der Aktivität des Urankaliumsulfates.

Die Behandlung des Gesteins zur Weiteruntersuchung geschah auf dieselbe Weise wie bei dem Granit beschrieben und ich erhielt als Endprodukt aus den angewandten 15 g Ausgangsmaterial 0,08 g Fluoride, mit einer Aktivität von $0{,}0023.10^{-3}$ E. S. E. für 1 g

Material. Die mit diesen Fluoriden hergestellte induzierte Aktivität zeigte folgende Abklingungszahlen.

Zeit	Aktivität
0 St. 0 Min.	14
0 » 30 »	14,1
0 » 60 »	14,4
1 » 15 »	14,5
2 » 0 »	14,2
3 » 0 »	13,8
4 » 0 »	12,8
7 » 0 »	10,5
11 » 0 »	7,8

Die Aktivität auch dieses Gesteines war somit lediglich auf die Anwesenheit von Thorium zurückzuführen, dessen vorhandene Menge pro 1 g Gestein 3.10^{-5} g Th. betrug. Auch eine Emanationsbestimmung ergab nur die des Thorium.

Dossenheimer Quarzporphyr.

An der Bergstraße zwischen Heidelberg und Darmstadt kommt ein sehr harter Quarzporphyr vor, der in großen Steinbrüchen aufgeschlossen ist. Ein solcher findet sich in der Gegend von Dossenheim, ungefähr 6 km nördlich von Heidelberg. Da, wie im ersten Kapitel erwähnt, die Gesteine der dortigen Gegend reich an Orthit sind, so erschien es mir angebracht, diesen Porphyr zu untersuchen. Seine Aktivität war größer als die der Sumatra Gesteine und betrug pro

100 g $0{,}65.10^{-3}$ E. S. E. Das Gestein wurde im allgemeinen wie die beiden andern behandelt, nur zeigte es sich, daß das Filtrat der Fluoride noch eine Aktivität aufwies, während die der Fluoride nicht im Verhältnis zu der des mit Ammoniak erhaltenen Präparates stand. Die Hydroxyde zeigten nämlich eine Aktivität von $0{,}10.10^{-3}$ E. S. E., entsprechend 13 g Gestein, während die Fluoride nur 0,068 M. E., entsprechend 15 g Gestein ergaben. Es war somit eine bestimmte Aktivität in Lösung geblieben, und ich habe versucht, dieselbe mit Baryumsulfat mitreißen zu können. Dies gelang; es konnte jedoch der Körper in dieser Form nicht weiter identifiziert werden. Es wurde aus diesem Grunde mit Natronkali in bekannter Weise aufgeschlossen, in Salzsäure gelöst und unter Zusatz von Eisenalaun mit Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag enthielt den Rest der Aktivität und es konnte der Körper, der Abnahme seiner Aktivität zufolge, sie nahm in 6 bis 7 Stunden um die Hälfte ab, als Mesothorium II bestimmt werden. Reichweitebestimmungen konnten, des geringen Ionisationsvermögens wegen, nicht ausgeführt werden, jedoch war festzustellen, daß von dem Körper keine Emanation ausging. Die vereinigten Filtrate waren ebenfalls untersucht worden, doch konnte keine nennenswerte Aktivität festgestellt werden. Die Möglichkeit, daß der eventuell in dem Gestein vorhandene Orthit die Aktivität desselben bedingte, lag nahe, doch konnte mit Bestimmtheit kein Schluß gezogen werden. Der Thoriumgehalt des Gesteins betrug 6.10^{-4} g Th. pro 1 g Gestein.

Syenitporphyr aus den Vogesen.

Außer dem Material des Grundgebirges habe ich bis jetzt eines der Glieder der paläovulkanischen Gesteine, den Quarzporphyr in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen, doch stehen gerade diesen die sogenannten plutonischen Gesteine gegenüber, und es soll in diesem Abschnitte ein solches Gestein zur Untersuchung gelangen. Dieselben verraten zwar ihre eruptive Natur durch viele Merkmale, doch weichen sie von den echt vulkanischen Gesteinen vielfach ab. Charakterisiert sind sie durch ihr kristallinisch körniges Aussehen, und es zeigte der zur Untersuchung vorliegende Syenitporphyr aus den Vogesen dieselbe Struktur.

Das gelbliche, fein gepulverte Material zeigte ein Ionisationsvermögen von $0{,}28.10^{-3}$ E. S. E. pro 100 g. Das Gestein in der Menge von 15 g wurde in der angegebenen Weise mit Flußsäure aufgeschlossen, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und im Filtrate, nachdem mit Schwefelwasserstoff das Nichtvorhandensein der durch dieses Reagens fällbaren Metalle nachgewiesen war, mit Ammoniak gefällt. Aus der Lösung dieser Hydroxyde wurde das Thorium mit anderen seltenen Erden mittels Flußsäure ausgefällt. Diese Fluoride zeigten eine Aktivität von $0{,}27.10^{-3}$ E. S. E. pro 100 g. Gestein, und ich habe versucht, das Thorium von den eventuell vorhandenen seltenen Erden zu trennen. Die Fluoride wurden mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Der bleibende weiße Rückstand trug die vollständige Aktivität der Fluoride. Ein weiteres Verarbeiten, indem die Sulfate in Wasser von 0^{0} gelöst wurden, um beim Erwärmen eine eventuelle Trennung einzelner Erden zu erhalten, blieb ergebnislos, da das Thorium, aus seiner Aktivität berechnet, nur in der

verschwindend kleinen Menge von $3{,}7.10^{-5}$ g vorhanden sein konnte.

Diese letztere Bestimmung und Berechnung wurde in folgender Weise ausgeführt: Da die Aktivität des Thoriums immer in Form der Fluoride gemessen wurde, so lag es auf der Hand, auch als Vergleichungsmaterial ein chemisch reines Thoriumfluorid zu verwenden. Zu diesem Zwecke habe ich aus einer Thoriumnitratlösung das Thorium zuerst mit Ammoniak gefällt, gut ausgewaschen, wieder gelöst und nochmals gefällt. Nachdem dieses Thoriumhydroxyd längere Zeit mit heißem Wasser gewaschen war, wurde dasselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Platinschale mit Flußsäure gefällt. Nach längerem Stehen wurde durch Decantieren die überschüssige Flußsäure entfernt, das Thoriumfluorid filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. 0,1215 g dieser Fluoride wurden mit 4 g eines inaktiven Gesteines, um das gleiche Absorptionsverhältnis wie in den Gesteinsmaterialien herzustellen, gemischt und hiervon 0,39 g im Elektrometer untersucht. Die Aktivität betrug $0{,}48725.10^{-3}$ E. S. E. In diesen 0,39 g waren aber nur 0,0115 g Thoriumfluorid enthalten und es entsprechen somit $0{,}48725.10^{-3}$ E. S. E. 0.0115 g Thoriumfluorid. Mit Hilfe dieser Zahlen konnten aus den Aktivitäten der Fluoride der Gesteine der Gehalt an Thoriumfluorid, somit auch des Thoriums selbst leicht berechnet werden. Eine Volt-Stunde, entsprechend $0{,}00512.10^{-3}$ E. S. E. entspricht 0,0001184 $ThFl_4 + 4H_2O$ oder ist gleich 0,000070 g Thorium.

In den vereinigten Filtraten konnte keine Aktivität mehr wahrgenommen werden und somit war die ganze Aktivität des Syenitporphyr auf die Anwesenheit von Thorium zurückzuführen, während ein Radiumgehalt nicht konstatiert werden konnte.

Weinheimer Granit.

Wie bereits erwähnt, ist die Bergstraße eine Gegend, in der das Grundgebirge in tief eingeschnittenen Tälern, wie z. B. dem Birkenauer Tal, überall zutage tritt. Aus dieser Gegend stammt der vorliegende Granit. Seine Aktivität betrug $0.46.10^{-3}$ E. S. E. Wie bei dem Dossenheimer Quarzporphyr, so zeigt es sich auch hier, daß das Filtrat der Fluoride eine Aktivität bei sich behielt. Es wurden aus diesem Grunde die Filtrate mit Baryumsulfat versetzt, d. h. eine künstliche Baryumsulfat-Fällung hergestellt, und ich erhielt so ein radioaktives Präparat, aus dem, nach dem Aufschließen mit Natronkali, zugesetzter Eisenalaun mit Ammoniak gefällt wurde. Auch dieser Niederschlag zeigte eine Aktivität, ebenso das eingedampfte Filtrat. Im Niederschlag ließ sich wohl die Abwesenheit der α-Strahlen nachweisen, doch konnten weitere Bestimmungen des sehr geringen Ionisationsvermögens wegen nicht ausgeführt werden. Auch die Aktivität des Filtrates konnte nicht genau identifiziert werden, doch scheint es sehr wahrscheinlich, daß es die einzelnen Bestandteile des Orthits, also Mesothorium II und Radiothor sein können. Aus 15 g Gestein habe ich 0,06 g Fluoride erhalten, die eine Aktivität von $0{,}041.10^{-3}$ E. S. E. aufwiesen. Auf 100 g des Ausgangsmaterials umgerechnet gleich $0{,}27.10^{-3}$ E. S. E. Das Gestein enthielt somit $3{,}7.10^{-4}$ g Th. pro 1 g, hingegen konnte ein Radiumgehalt nicht bestimmt werden.

Weinheimer Quarzporphyr.

Der Quarzporphyr unterschied sich von dem Granit lediglich durch die Farbe und allgemeine Struktur. Während der eine gelblich und grob kristallinisch war, zeigte dieser rötliche Farbe und war fein kristallinisch. Im Übrigen verhielt er sich gerade so wie der Granit, und es können auch in ihm geringe Spuren von Orthit angenommen werden. Die Aktivität des Ausgangsmaterials betrug $0{,}44.10^{-3}$ E. S. E. pro 100 g, die der abgeschiedenen Fluoride, aus 15 g Gestein $0{,}0358.10^{-3}$ E. S. E. entsprechend $0{,}238.10^{-3}$ E. S. E. pro 100 g. Hieraus ergibt sich ein Gehalt an Thorium von 3.10^{-5} g pro 1 g Gestein.

Granite aus Oos bei Baden-Baden.

Da die Quellen von Baden-Baden eine sehr große Radioaktivität besitzen, entnahm ich der dortigen Umgegend Tone und Gesteine zur Untersuchung. Durch die Dampfziegelwerke Oos in Oos, denen ich hiermit meinen besten Dank ausspreche, erhielt ich aus ihrem Lehmschachte grünen und blauen Ton, die beide eine, wenn auch sehr geringe Aktivität aufwiesen. Ich entnahm nun aus dem Abraummaterial dieser Grube einige Granite, die dort als Sedimente im sogenannten Rotliegenden zwischen Kieselmassen und Ton lagern. Fig. 9 zeigt den Durchschnitt durch den Lettenschacht. Die beiden Granite schienen sich in ihrer Zusammensetzung sehr zu gleichen, nur war der eine stark verwittert (II) im Gegensatz zu dem andern (I). Eine Kieselsäurebestimmung zeigte annähernde Gleichheit, indem der verwitterte 62,1 % und der kompaktere 63,0 % SiO_2

enthielt. Bei der Untersuchung der Rohmaterialien fand es sich nun, daß der Granit II ungefähr die zehnfache Aktivität des andern aufwies, wofür ich mir keine weitere Erklärung geben konnte. Es liegt schließlich auch nicht im Bereiche dieser Arbeit, Kontaktstellen der Badener Quellen zu suchen, vielmehr wollte ich nur einen aktiven Granit aus bekannter Gegend als Gegenstand meiner Untersuchungen.

Granit I.

Das fein gepulverte Material maß $0{,}39.10^{-3}$ E. S. E. pro 100 g. Nach einer Behandlung wie sie bereits bei den anderen Gesteinen beschrieben wurde, erhielt ich aus 15 g Ausgangsmaterial 0,02 g Fluoride, die eine Aktivität von $0{,}056.10^{-3}$ E. S. E., entsprechend 5.10^{-5} g Th. pro 1 g Gestein hatten. Alle übrigen Filtrate waren inaktiv.

Granit II.

Die Aktivität des verwitterten Granites betrug $3{,}9.10^{-3}$ E. S. E. 15 g mit Natronkali aufgeschlossen, wurden in bekannter Weise mit Baryumchlorid versetzt und mit Schwefelsäure gefällt. Es ergab sich, daß der Niederschlag wohl eine Aktivität angenommen hatte, dieselbe jedoch nicht der des Ausgangsmaterials entsprach. Nachdem der Niederschlag längere Zeit sich selbst überlassen war, war seine Aktivität bis zu einem Maximum gestiegen. Es lag also ein emanierender Körper vor, bei dem in der Zeit des Liegens die Emanation mit der Masse des aktiven Körpers ins Gleichgewicht gekommen war. Ein Teil des Niederschlages wurde aufgeschlossen und zwecks Emanationsbildung drei Wochen sich selbst überlassen. Es konnte die

Halbwertsperiode der Radiumemanation von 3 bis 5 Tagen leicht nachgewiesen werden. Mit dem andern Teile des Niederschlages wurde die induzierte Aktivität hergestellt und die Halbwertsperiode des Radiums gefunden. Aus den Filtraten wurden mit Ammoniak die

Fig. 9.

a Lehm. — **b** Kies. — **c** Weiße Erde. — **d** Rote Erde. — **e** Gelber Eisenocker. — **f** Blauer Ton. — **g** Grüner Ton. — **h** Granite. — **i** Sandsteine. — **k** Schwefelkies.

Hydroxyde der vorhandenen Metalle gefällt, die jedoch vollständig inaktiv waren. Thorium war also nicht zugegen. Die vereinigten Filtrate zeigten keine Aktivität mehr, woraus zu schließen ist, daß die Aktivität

des Granites lediglich auf die Anwesenheit von Radium zurückzuführen war.

Der Unterschied der Aktivitäten dieser beiden Granite ist ein sehr auffallender und es kann wohl angenommen werden, daß der Granit II mehr der Erosion ausgesetzt war, wodurch das Thorium von dem Wasser weggespült wurde. Daß aber zu gleicher Zeit eine Anreicherung von Radium stattfinden sollte, ist nicht ganz erklärlich, denn im allgemeinen führen diese Wässer, wenn überhaupt Aktivität vorhanden ist, nur Radium-Emanation, nicht aber feste radioaktive Stoffe.

Ton von Oos bei Baden-Baden.

Diese blauen und grünen Tone, die, wie in Fig. 9 ersichtlich, zuunterst liegen, sind bituminöse Schiefer. Da sie Verwitterungsprodukte der aktiven Granite und Porphyre der dortigen Gegend sind, so war eine Aktivität zu vermuten. Nicht nur in ihrer Zusammensetzung stimmten die Tone miteinander überein, sondern auch ihre Aktivitäten waren vollständig dieselben. Sie zeigten beide $0{,}097.10^{-3}$ E. S. E. pro 20 g, also $0{,}49.10^{-3}$ E. S. E. für je 100 g. Auf weitere Untersuchungen bin ich bei diesen Tonen nicht eingegangen.

Trennungsmethoden.

Ich will hier versuchen einen analytischen Gang zur Untersuchung und Trennung radioaktiver Körper in Gesteinen zu geben und führe zuerst die einzelnen Reaktionen der radioaktiven Stoffe auf.

Uran.

Schwefelammonium fällt braunes Uranxlsulfid UO_2S, löslich in $(NH_4)_2CO_3$; $UO_2S + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2S + [UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4$. Durch vorsichtiges Konzentrieren können aus dieser Lösung Kristalle erhalten werden, die beim Glühen in dunkelgrünes Uranoxyduloxyd übergehen. Ammoniak fällt gelbes Ammoniumuranat.

Ionium [1].

In Ammoniak unlöslich. Es wird mit sehr fein suspendiertem Zinkhydroxyd- — wie Thorium — mitgerissen.

Radium.

In Ammoniak löslich. Es wird mit Baryumsulfat, Baryumcarbonat, Strontium, Calcium und mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe mitgerissen. Quantitativ jedoch nur mit Baryumsulfat oder durch Auskristallisieren von Baryumnitrat.

Polonium [2].

Gleicht dem Wismut, wird also mit diesem bei der Schwefelwasserstofffällung mitgerissen.

[1] Jahrb. d. Rd. u. El. VI. 295, 1909.

[2] S. Curie, Physk. Zeitschr. VII. 146, 1906. Le Radium VII. 38—40, 1910.

Aktinium [1].

Dem Thorium ähnlich, in Ammoniak unlöslich und wird mit Baryumsulfat mitgerissen. Das oxalsaure Salz ist unlöslich.

Radioaktinium [2].

Wird mit amorphem Schwefel mitgerissen, ebenso mit Baryumsulfat.

Aktinium X [3].

In Ammoniak löslich.

Thorium [4].

In Ammoniak unlöslich. In Flußsäure unlöslich. Das oxalsaure Salz ist in sehr stark saurer Lösung wenig löslich. Kaliumsulfat fällt Thorium, ebenso Natriumthiosulfat.

Mesothor II.

In Ammoniak unlöslich. Wird mit Baryumsulfat mitgerissen.

Radiothor [5].

Wird mit Baryumsulfat mitgerissen. In Ammoniak löslich.

Thorium X [6].

Thorium x ist in Ammoniak löslich und wird mit keinem Niederschlage mitgerissen.

[1] Physik. Zeitschr. V. 732, 1904.
[2] O. Hahn, Physik. Zeitschr. VII. 855, 1906.
[3] Chem. Ber. **38,** 2334-2336, 1905.
[4] Böhm, « Die seltenen Erden ».
[5] Hahn, Physik. Zeitschr. VII. 456, 1906.
[6] Blanc, Physik. Zeitschr. VII. 620, 1906; Hahn, Physik. Zeitschr. VII. 459, 1906.

Nachfolgende Tabelle gibt den Gang zur Trennung der radioaktiven Stoffe an.

Erklärungen zur Tabelle.

Sollten sich Gesteine mit Salzsäure aufschließen lassen, so ist selbstverständlich der Flußsäureaufschluß unnötig. — Aktinium wird niemals quantitativ mitgerissen, kommt deshalb in beiden Hälften der Trennungsmethode vor.

Das gepulverte Material mit HF aufgeschlossen und mit H_2O ausgezogen.

Rückstand
Seltene Erden, Ra, Th, Thx, Ak, AkX, Po, RaTh, RaAk, Jonium, Mesothor, Ur.
Der getrocknete Rückstand 3 mal mit HCl abgedampft : Lösung + $BaCl_2$ + H_2SO_4

Lösung
K. Na

Lösung
Seltene Erden, Ur. Ak, Th, Po, ThX, AkX.
Lösung mit Bi-salz versetzt u. mit H_2S gefällt :

Niederschlag
Ra, Ak, RaTh, RaAk, Mesothor.
Mit Na_2CO_3 Aufschl. und in verd. HCl lösen.

Lösung
Th, Thx, Ak, AkX, Ur.
Die Lösung mit $(NH_4)_2S$ fällen

Niederschlag
Po,[Ra]
+ $BaSO_4$

Lösung
Ra, Ak, Mesoth. (RaAk) (RaTh)
Lösung mit amorph. S versetzt

Rückstand
(Ra Th)

Niederschlag
Th, Ak. Ur.
Mit con $(NH_4)_2CO_3$ bei 60° behandeln

Lösung
ThX, AkX

Lös.
Po

Niders.
[Ra]

Lösung
Ra,Ak, Mesoth. (RaTh)
+ Eisenalaun + NH_3

Niederschlag
Ra Ak

Niederschlag
Th, Ak
Lös. mit HF fällen

Lös.
Ur.

Lösung
Ra, Ra Ak

Niederschlag
Mesoth., Ak.

Niederschlag
Th.

Lösung
Ak.

LEBENSLAUF.

Ich, Emil Friedrich Bellmer, wurde am 9. Dezember 1885 in Niefern (Baden) geboren als Sohn des Fabrikanten Emil Bellmer und seiner Ehefrau Friedericke geb. Seyfried. Nach dem ich die Oberrealschule bis zur Unterprima in Pforzheim besucht hatte, war ich in einer Papierfabrik tätig und wurde hierauf an der Technischen Hochschule in Darmstadt immatrikuliert. Hierauf studierte ich in Freiburg i. Br., woselbst ich nach 2 Semestern die Verbandsprüfung deutscher Chemiker bestand. Hier brach ich mein Studium ab und ging in die Praxis über. Ich war nacheinander in folgenden Betrieben tätig: Nahrungsmitteluntersuchungsamt in Pforzheim, Gasanstalt Pforzheim, Maschinenbauaktiengesellschaft Golzern-Grimma in Sachsen, Leipziger Wellpapierfabrik Graessle-Laupiz und Co. und zuletzt in den Ton- und Cementwerken von Gebr. Vetter, Pforzheim. Von April 1909 an setzte ich meine Studien an der Universität Freiburg (Schweiz) fort, speziell in der Chemie, physikalischen Chemie und Geologie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

Steadel, Schenk, Schering, Lepsius, Zeißig und Kolb in Darmstadt; Gattermann, Meigen und Riesenfeld in Freiburg im Breisgau; Bistrzyki, v. Kowalski, v. Girard, Daniëls, Gockel und Gyr in Freiburg in der Schweiz.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtiger Dank ausgesprochen.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Einleitung	5—8
Untersuchungsmethoden	9—45
Orthit	17—27
Samarskit	27—31
Granit, Sumatra	32—35
Quarzporphyr, Sumatra	35—36
Dossenheimer Quarzporphyr	36—37
Syenitporphyr aus den Vogesen	38—39
Weinheimer Granit	40
Weinheimer Quarzporphyr	41
Granite aus Oos bei Baden-Baden	41—44
Granit I	42
Granit II	42—44
Ton von Oos bei Baden-Baden	44
Trennungsmethoden	45—47

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.